

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/24979 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 3/60, 3/58

(74) Anwalt: HOFFMANN EITLÉ; Arabellastrasse 4, 81925 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10907

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2001 (20.09.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 46 600.1 20. September 2000 (20.09.2000) DE
100 59 139.6 29. November 2000 (29.11.2000) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DR.-ING. MAX SCHLÖTTER GMBH & CO. KG [DE/DE]; Am Talgraben 30, 73312 Geislingen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETTERLE, Michael [DE/DE]; Edmund-Kohler-Strasse 26, 73433 Aalen (DE). JORDAN, Manfred [DE/DE]; Panoramastrasse 36, 73084 Salach (DE). STRUBE, Gernot [DE/DE]; Zeppelinstrasse 70, 73312 Geislingen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTROLYTE AND METHOD FOR DEPOSITING TIN-COPPER ALLOY LAYERS

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYT UND VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON ZINN-KUPFER-LEGIERUNGSSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to an acid electrolyte for depositing tin-copper alloys. Said electrolyte comprises one or more alkylsulfonic acids and/or alkanolsulfonic acids, one or more soluble tin(II) salts, one or more soluble copper(II) salts, and one or more organic sulfur compounds having one or more thioether functions and/or ether functions of general formula -R-Z-R' - (R and R' are the same or different non-aromatic organic radicals, and Z represents S or O). The invention also relates to a method, which involves the use of the electrolyte, to the coating obtained using said method, and to the use of the electrolyte for coating electronic components.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt einen sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen, der eine oder mehrere Alkylsulfonsäuren und/oder Alkanolsulfonsäuren, ein oder mehrere lösliche Zinn(II)salze, ein oder mehrere lösliche Kupfer(II)salze und eine oder mehrere organische Schwefelverbindungen mit einer oder mehreren Thioetherfunktionen und/oder Etherfunktionen der allgemeinen Formel -R-Z-R' - (R und R' sind gleiche oder verschiedene nichtaromatische organische Reste, Z ist S oder O) umfasst. Weiterhin wird ein Verfahren, das den Elektrolyten einsetzt, und die durch das Verfahren erhaltene Beschichtung sowie die Verwendung des Elektrolyten zur Beschichtung elektronischer Bauteile zur Verfügung gestellt.

WO 02/24979 A1

Elektrolyt und Verfahren zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungsschichten

Die vorliegende Erfindung betrifft einen sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen, ein Verfahren, das diesen Elektrolyten einsetzt, durch das Verfahren erhältliche Beschichtungen und die Verwendung des Elektrolyten zur Beschichtung elektronischer Bauteile.

- 5
- 10 In der Fertigung elektronischer Baugruppen ist das Weichlöten unter Verwendung der eutektischen Lotlegierung SnPb (63 Gew.% Sn 37 Gew.% Pb) das Standardverfahren der Verbindungstechnik. Abgestimmt darauf ist es üblich, zur Erhaltung der Lötbarkeit der zu verbindenden Komponenten diese durch galvanische
- 15 Prozesse mit einer Bleizinnsschicht zu versehen. Die Bleizinnsschichten können im Prinzip eine beliebige Legierungszusammensetzung aufweisen, ebenso sind die reinen Metalle einsetzbar. Am häufigsten werden Legierungen mit 3 bis 40 Gew.% Pb, insbesondere 5 bis 20 Gew.% Pb, verwendet.
- 20 Hochbleihaltige Legierungen mit z.B. 95 Gew.% Pb werden für Spezialanwendungen eingesetzt, wenn höhere Schmelztemperaturen erwünscht sind. Beschichtungen mit Reinzinn sind ebenfalls weit verbreitet, obwohl hier prinzipielle Probleme wegen der nicht auszuschließenden
- 25 Gefahr der Whiskerbildung bestehen.

Obwohl die genannten Bleizinnlegierungen sehr gute Eigenschaften beim Weichlöten zeigen, besteht ein sehr großes Bestreben nach einer Substitution von Blei. Bei einer

30 Verschrottung und Deponierung von Ausrüstungsgegenständen mit bleihaltigen Lötstellen besteht die Gefahr, dass durch Korrosionsvorgänge Blei in wasserlösliche Form überführt werden kann. Dadurch kann es langfristig zu einer entsprechenden Verunreinigung des Grundwassers kommen.

35

Eine aussichtsreiche Alternative für das eutektische Bleizinnlot ist die Legierung Zinn-Silber-Kupfer. Auch hier

wird zweckmäßigerweise die eutektische Zusammensetzung verwendet, da diese die Absenkung der Verarbeitungstemperaturen auf ein Minimum ermöglicht. Zu hohe Verarbeitungstemperaturen können z.B. beim Weichlöten von Leiterplatten und Komponenten elektronischer Baugruppen zu einer irreversiblen Schädigung führen. Die eutektische Zusammensetzung der Zinn-Silber-Kupfer-Legierung besteht aus 95,5 Gew.% Zinn, 3,8 Gew.% Silber und 0,7 Gew.% Kupfer. Der Schmelzpunkt des Eutektikums beträgt 217°C.

Im Fall der Verwendung des Zinn-Silber-Kupfer-Lotes ist es wünschenswert, dass die Bauteile zur Erhaltung der Lötbarkeit galvanisch mit Überzügen eines oder mehrerer Bestandteile des Lotes beschichtet sind. Eine Beschichtung mit Reinzinn ist wegen der bereits erwähnten Gefahr der Whiskerbildung weniger erwünscht. Beschichtungen mit reinem Silber und Zinn-Silber-Legierungsbeschichtungen können aus Kostengründen unvorteilhaft sein. Überzüge aus reinem Kupfer sind nicht geeignet, da durch die Bildung einer Oxidschicht auf der Kupferoberfläche ("Anlaufen") das Lötverhalten stark beeinträchtigt wird. Die Verwendung einer Zinn-Kupfer-Beschichtung wäre daher wünschenswert. Der Kupferanteil der Zinn-Kupfer-Beschichtung sollte sich bevorzugt nicht wesentlich vom Kupferanteil der eutektischen Legierung unterscheiden, um die Lötbarkeit der Beschichtung bei möglichst niedrigen Temperaturen zu ermöglichen.

Eine weitere aussichtsreiche Alternative für das eutektische Bleizinnlot ist die Legierung Zinn-Kupfer. Auch hier wird wieder zweckmäßigerweise die eutektische Zusammensetzung verwendet, da diese die Absenkung der Verarbeitungstemperaturen auf ein Minimum ermöglicht. Die eutektische Zusammensetzung der Zinn-Kupfer-Legierung besteht aus 99,3 Gew.% Sn und 0,7 Gew.% Cu. Neben der eutektischen Zusammensetzung können ebenfalls Zinn-Kupfer-Legierungen mit einem etwas höheren Kupferanteil (z.B. 3 Gew.% Kupfer)

Anwendung finden, da ein höherer Kupferanteil eine Verringerung der Whiskerbildung bewirken kann.

Im Falle der Verwendung eines Zinn-Kupfer-Lotes ist es
5 wiederum wünschenswert, dass die zu verbindenden Bauteile zur Erhaltung der Lötbarkeit galvanisch mit Überzügen einer Zinn-Kupfer-Legierung beschichtet sind.

Die elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen
10 mit Kupferanteilen von ca. 80-90 Gew.% (Rotbronze) oder 45-60 Gew.% Cu (Speculum) ist in der Praxis bekannt. Diese Legierungen werden aus alkalischen Lösungen, die Zinn als Stannat und Kupfer in Form des Cyanidkomplexes $\text{Cu}(\text{CN})_2^{(-)}$ enthalten, abgeschieden.

15 Alkalische Elektrolyte sind mit dem Nachteil verbunden, dass das Zinn im alkalischen Milieu als Stannat, d.h. in vierwertiger Form vorliegt. Dadurch ist die Abscheidegeschwindigkeit im Vergleich zu einem Sn(II) enthaltenden sauren Elektrolyten um 50% verringert.
20

Zusätzlich stellt die Verwendung der hochtoxischen Kupfercyanidkomplexe eine Gefahr für das mit den alkalischen Elektrolyten arbeitende Personal dar. Außerdem müssen die
25 Abwässer solcher Elektrolyte zur Vermeidung von Umweltbelastungen einer aufwendigen Behandlung zur Entfernung der Cyanidionen unterzogen werden.

Weiterhin sollten die bestehenden Anlagen, die bisher zur
30 Beschichtung mit Zinn-Blei-Legierungen aus sauren Elektrolyten eingesetzt wurden, auch für die Abscheidung der Zinn-Kupfer-Beschichtungen einsetzbar sein. Da alkalische Elektrolyte z.B. keramische Bestandteile von Bauteilen der bestehenden Anlagen angreifen können, ist der Einsatz saurer
35 Zinn-Kupfer-Elektrolyte erwünscht.

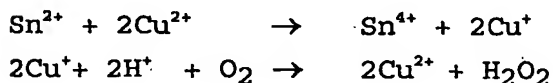
Aus diesen Gründen ist es bevorzugt, dass die elektrolytische Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen aus sauren Elektrolyten erfolgen kann, die zweiwertiges Zinn und kein Cyanid enthalten.

5

Das zweiwertige Zinn kann in sauren Elektrolyten sehr leicht zur vierwertigen Stufe oxidiert werden. In dieser Form ist es aus sauren Elektrolyten nicht mehr elektrolytisch abscheidbar und somit dem Prozess entzogen. Die Oxidation zur
10 vierwertigen Stufe ist außerdem mit einer starken Schlamm- bildung verbunden, die das Betreiben solcher Elektrolyte erschweren kann.

Aus diesem Grund ist es im Stand der Technik üblich, zur
15 Verhinderung der Oxidation der zweiwertigen Zinnionen geeignete Oxidationsstabilisatoren zuzusetzen. Typische Verbindungen sind z.B. Mono- oder Polyhydroxyphenylverbindungen wie Brenzcatechin, Hydrochinon oder Phenolsulfonsäure. Diese Verbindungen sind in der
20 Literatur eingehend beschrieben (z.B. Manfred Jordan: Die elektrolytische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Eugen G. Leuze-Verlag 1993, Seite 83).

Die Zinn(II)oxidation wird durch Kupferionen katalytisch
25 beschleunigt. Das zweiwertige Zinn kann Kupfer zur Stufe des einwertigen Kupfers reduzieren. Das einwertige Kupfer wird durch Luftsauerstoff wieder zur zweiwertigen Form rückoxidiert. Als Zwischenprodukt wird dabei Wasserstoffperoxid gebildet. Die folgenden
30 Reaktionsgleichungen stellen die genannten Reaktionen dar:



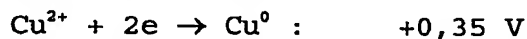
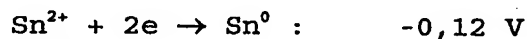
35 Dieser Reaktionsmechanismus ist von W. M. Murray und N. H. Furman (J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1843) beschrieben worden.

Für die Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen mit einem Kupferanteil von bis zu 10 Gew.% sind Kupferkonzentrationen von bis zu 5 g/l, abhängig vom Zinngehalt des Elektrolyten, erforderlich. Diese hohen Kupferkonzentrationen bewirken so hohe Oxidationsgeschwindigkeiten des zweiwertigen Zinns, dass eine stabile Arbeitsweise des sauren Elektrolyten nicht gegeben ist. Die Oxidation des Zinn(II) kann in Gegenwart von Kupfer auch durch höhere Zugaben der im Stand der Technik bekannten Antioxidantien nicht verhindert werden.

10

Ein weiteres Problem bei der Entwicklung eines sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen mit einem geringen Kupferanteil besteht in der relativ großen Potentialdifferenz zwischen den Metallen Zinn und Kupfer. Die Standardpotentiale betragen:

15



20

Ist in einem Elektrolyten, der zwei abscheidbare Metalle enthält, die Potentialdifferenz der beiden Metalle groß, wird zum einen bevorzugt das Metall mit dem positiveren Standardpotential abgeschieden. Das heißt, aus einem Zinn-Kupfer-Elektrolyten wird bevorzugt Kupfer abgeschieden.

25

Weiterhin bewirkt der Potentialunterschied, dass die elektrochemisch edlere Komponente Kupfer im Ladungsaustausch auf den in Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zinnlegierungen im allgemeinen eingesetzten Zinnanoden abgeschieden wird. Durch diese Reaktion können die Zinnanoden passiviert werden. Solche passivierten Zinnanoden ermöglichen keinen Stromdurchgang mehr und verhindern eine elektrolytische Metallabscheidung.

30

35

Außerdem führt die Abscheidung von Kupfer auf den Anoden dazu, dass die Konzentration der Kupferionen im Elektrolyten abnimmt. Um jedoch eine Beschichtung mit einem bestimmten

Kupfergehalt zu erhalten, sollte die Kupferionenkonzentration im Elektrolyten möglichst konstant sein.

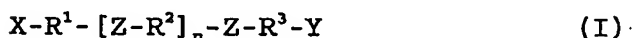
Voraussetzung für eine erfolgreiche Abscheidung von Zinn-
5 Kupfer-Legierungen mit einem bestimmten Kupfergehalt aus einem sauren, zweiwertige Zinnionen enthaltenden Elektrolyten ist es daher, geeignete Verbindungen zu finden, die eine Komplexbildung des Kupfers und dadurch eine Verschiebung des Standardpotentials des Kupfers zu negativeren Werten
10 bewirken, so dass die gewünschte Kupferionenkonzentration im Elektrolyten aufrechterhalten werden kann. Außerdem müssen die Komplexbildner selektiv auf Kupfer wirken. Bei gleichzeitiger Komplexbildung von Zinn würde auch hier eine Verschiebung des Standardpotentials zu negativeren Werten
15 erfolgen. Die ursprüngliche Potentialdifferenz der unkomplexierten Ionen wäre dadurch wieder hergestellt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, einen Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen zur
20 Verfügung zu stellen, der für den Einsatz in bestehenden Anlagen, die bisher zur Abscheidung der standardmäßigen Blei-Zinn-Schichten verwendet werden, geeignet ist, der nicht zu einer Passivierung der Anoden durch Abscheidung von Kupfer auf den Anoden führt und mit dem Zinn-Kupfer-Beschichtungen
25 einer gewünschten Zusammensetzung erhältlich sind.

Weiterhin sollte der Elektrolyt gegenüber der durch Kupfer(II)ionen katalysierten Oxidation der Zinn(II)ionen und gegenüber Schlamm-Bildung stabil sein, so dass ein über einen
30 langen Zeitraum einsetzbarer Elektrolyt erhalten wird. Er sollte sowohl bei niedrigen kathodischen Stromdichten (Trommel- oder Gestelltechnik) als auch bei hohen kathodischen Stromdichten (Durchlauf-Galvanisier-Verfahren) eingesetzt werden können und nicht toxisch sein, insbesondere
35 die Abwasserbehandlung nicht erschweren, d.h. keine Umweltbeeinträchtigung darstellen.

Die Aufgabe wird durch einen sauren wässrigen Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen gelöst, der eine oder mehrere Alkyl- oder Alkanolsulfonsäuren, ein oder mehrere lösliche Zinn(II)salze, ein oder mehrere lösliche Kupfer(II)salze und ein oder mehrere organische Schwefelverbindungen umfasst, wobei die organischen Schwefelverbindungen als Strukturmerkmal eine oder mehrere Thioetherfunktionen und/oder Etherfunktionen der allgemeinen Formel $-R-Z-R'$ enthalten, wobei R und R' gleiche oder verschiedene nichtaromatische organische Reste und Z ein Schwefelatom oder ein Sauerstoffatom darstellen, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste R und R' mindestens ein Schwefelatom enthält, wenn Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist.

Die organischen Schwefelverbindungen weisen bevorzugt die folgende allgemeine Formel auf:



worin $n = 0$ bis 20, bevorzugt 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 5, ist, X und Y unabhängig voneinander jeweils $-OH$, $-SH$ oder $-H$ sind, Z jeweils ein Schwefelatom oder ein Sauerstoffatom darstellt und die Reste Z im Fall $n \geq 1$ in Formel (I) jeweils gleich oder verschieden sind, R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte lineare oder verzweigte Alkylengruppe darstellen und die Reste R^2 im Fall $n > 1$ in Formel (I) jeweils gleich oder verschieden sind. Unter der Voraussetzung, dass Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist, enthält mindestens einer der Reste X, Y, R^1 , R^2 und R^3 mindestens ein Schwefelatom.

Beispiele für Alkylengruppen sind Alkylengruppen mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, Kohlenstoffatomen, z.B. Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen- und tert-Butylengruppen. Beispiele der

Substituenten der Alkylengruppen sind -OH, -SH, -SR⁴, worin R⁴ eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propylgruppe, ist, -OR⁴, -NH₂, NHR⁴ und NR⁴₂ (wobei die beiden Substituenten R⁴ gleich
5 oder verschieden sein können).

Im Fall, dass Z in Formel (I) ausschließlich ein Sauerstoffatom darstellt, können die schwefelhaltigen Reste X und/oder Y eine SH-Gruppe sein und/oder die schwefelhaltigen
10 Reste R¹, R² und/oder R³ können z.B. einen Alkylenrest darstellen, der mit einer SH-Gruppe oder mit einer SR⁴-Gruppe substituiert ist.

Bevorzugt sind in Formel (I) $n \geq 1$, R¹, R² und R³ unabhängig
15 voneinander eine Alkylengruppe, die mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweist, und für den Fall, dass nur ein Z ein Schwefelatom darstellt, ist X und/oder Y eine SH-Gruppe und für den Fall, dass Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist, stellen X und Y eine SH-Gruppe dar.

20 Weiterhin sind die folgenden organischen Schwefelverbindungen bevorzugt:

Bis-(hydroxyethyl)-sulfid:

25 HO-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-OH

3,6-Dithiaoctandiol-1,8:

HO-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-OH

30 3,6-Dioxaoctandithiol-1,8:

HS-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-SH

3,6-Dithia-1,8-dimethyloctandiol-1,8:

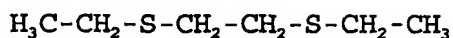
HO-CH(CH₃)-CH₂-S-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH(CH₃)-OH

35

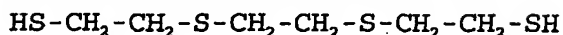
4,7-Dithiadecan:

H₃C-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₃

3,6-Dithiaoctan:



5 3,6-Dithiaoctandithiol-1,8:



- Das Molverhältnis der organischen Schwefelverbindung zum löslichen Kupfer(II)salz (molare Menge organische Schwefelverbindung : molare Menge lösliches Kupfer(II)salz) beträgt bevorzugt mindestens 2:1, besonders bevorzugt mindestens 3:1, insbesondere bevorzugt 20:1 bis 3:1.
- 10

- Das Zinn(II) kann im Elektrolyten als Salz von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren vorliegen. Beispiele für Salze der Mineralsäuren sind Sulfate und Tetrafluoroborate. Bevorzugte Salze der Alkylsulfonsäuren sind z.B. Methansulfonate, Ethansulfonate, n- und iso-Propansulfonate, Methandisulfonate, Ethandisulfonate, 2,3-Propandisulfonate und 1,3-Propandisulfonate. Einsetzbare Alkanolsulfonate sind 2-Hydroxyethansulfonate, 2-Hydroxypropansulfonate und 3-Hydroxypropansulfonate. Besonders bevorzugt ist Zinn(II)methansulfonat.
- 15
- 20

- 25 Die Zinn(II)salze sind im Elektrolyten bevorzugt in einer Menge von 5 bis 200 g/l Elektrolyt, besonders bevorzugt 10 bis 100 g/l Elektrolyt, berechnet als Zinn(II), vorhanden.

- Das Kupfer(II) liegt im Elektrolyten bevorzugt in Form der Salze von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren vor. Beispiele für Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuresalze entsprechen den oben für die Zinn(II)salze genannten Verbindungen. Besonders bevorzugt ist Kupfer(II)methansulfonat.
- 30

Im Elektrolyten sind bevorzugt 0,05 bis 50 g/l Elektrolyt, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 g/l Elektrolyt, Kupfer(II)salze, berechnet als Kupfer(II), vorhanden.

- 5 Die löslichen Kupfersalze können beim Ansetzen des Elektrolyten erzeugt werden, indem Kupferverbindungen zugegeben werden, die sich im sauren Bereich unter Salzbildung auflösen. Beispiele für Kupferverbindungen, die sich im sauren Bereich unter Salzbildung auflösen, sind
- 10 Kupferoxid (CuO), Kupfercarbonat (CuCO_3) und lösliches Kupfercarbonat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$).

Im Elektrolyten können weiterhin herkömmliche Antioxidationsmittel, z.B. Mono- oder

- 15 Polyhydroxyphenylverbindungen wie Brenzcatechin, Hydrochinon oder Phenolsulfonsäure, vorliegen. Die Konzentration dieser Antioxidationsmittel kann 0,05 bis 10 g/l Elektrolyt betragen.

- 20 Der Elektrolyt kann außerdem verschiedene Zusätze, die üblicherweise in sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinnlegierungen eingesetzt werden, z.B. kornverfeinernde Zusätze, Netzmittel und/oder Glanzbildner, enthalten.

- 25 Als kornverfeinernde Zusätze können z.B. nichtionogene Tenside der allgemeinen Formel $\text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, worin R eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 15, Kohlenstoffatomen darstellt und $n = 1$ bis 20 ist, vorliegen.

30

Der kornverfeinernde Zusatz liegt bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l Elektrolyt, bevorzugt 1 bis 10 g/l Elektrolyt, vor.

- 35 Das Netzmittel kann in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 0,5 bis 10 g/l Elektrolyt vorliegen.

Die Alkylsulfonsäure und die Alkanolsulfonsäure weisen bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, Kohlenstoffatome auf. Als Alkylsulfonsäuren können z.B. Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure n-Propansulfonsäure, iso-Propansulfonsäure, Methandisulfonsäure, Ethandisulfonsäure, 2,3-Propandisulfonsäure oder 1,3-Propandisulfonsäure eingesetzt werden. Einsetzbare Alkanolsulfonsäuren sind z.B. 2-Hydroxyethansulfonsäure, 2-Hydroxypropansulfonsäure und 3-Hydroxypropansulfonsäure.

10

Die Alkyl- und/oder Alkanolsulfonsäure liegt im Elektrolyten bevorzugt in einer Konzentration von 50 bis 300 g/l Elektrolyt, besonders bevorzugt 100 bis 200 g/l Elektrolyt vor.

15

Der pH des sauren Elektrolyten beträgt vorzugsweise 0 bis < 1.

20

Mit der vorliegenden Erfindung werden weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Substraten mit Zinn-Kupfer-Legierungen, in dem unter Einsatz des erfindungsgemäßen Elektrolyten, einer Anode aus metallischem Zinn und einer Kathode aus dem zu beschichtenden Substrat die Beschichtung unter Durchleiten von Gleichstrom aufgebracht wird, und durch dieses Verfahren erhältliche Beschichtungen zur Verfügung gestellt.

25

Die mit diesem Verfahren aufgetragenen Zinn-Kupfer-Legierungen können Kupfer in einem Anteil von 0,1 bis 99,9 Gew.% enthalten. Um die Lötbarkeit der Legierungen bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen, weisen sie bevorzugt einen Kupferanteil von 0,5 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.%, auf. Der Kupferanteil kann z.B. durch Variation der Konzentrationsverhältnisse der Zinn- und Kupfersalze im Elektrolyten, der Elektrolyttemperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, bezogen auf das zu beschichtende Material, eingestellt werden.

30

35

Die Stromdichte kann 0,1 A/dm² (Trommel- oder Gestelltechnik) bis 100 A/dm² (Hochgeschwindigkeitsanlagen) betragen.

- 5 Die Temperatur des Elektrolyten liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 70 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50°C.

- Als zu beschichtendes Substrat können alle üblichen
10 Materialien, die zur Herstellung elektronischer Bauteile verwendet werden, vorliegen. Beispiele sind Kupfer oder Kupferlegierungen, Nickel-Eisen-Legierungen (z.B. Alloy 42), vernickelte Oberflächen und ähnliche Materialien.
- 15 Der erfindungsgemäße Elektrolyt kann für die Beschichtung von elektronischen Bauteilen Verwendung finden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert.

20

Beispiel 1

Ein Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde wie folgt angesetzt:

- 25 150 g/l 70 %ige wässrige Methansulfonsäure
20 g/l Zinn(II), als Zinnmethansulfonat
0,5 g/l Kupfer(II), als Kupfermethansulfonat
6 g/l 3,6-Dithiaoctandiol-1,8
4 g/l Nonylphenolethoxilat mit 14 EO-Gruppen
30 (Lutensol AP-14 der Fa. BASF)

- Mit diesem Elektrolyten wurden Kupferbleche in der Gestelltechnik bei einer Stromdichte von 0,5-2 A/dm² beschichtet. Die Elektrolyttemperatur betrug 20 ± 2°C. Der
35 Elektrolyt wies einen pH von 0 auf. Es wurden feinkristalline helle, seidenglänzende Schichten ohne Anzeichen von Dendritbildung erhalten.

Beispiel 2

Der folgende Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde angesetzt:

5

- 150 g/l 70 %ige wässrige Methansulfonsäure
- 40 g/l Zinn(II), als Zinnmethansulfonat
- 1 g/l Kupfer(II), als Kupfermethansulfonat
- 12 g/l 3,6-Dithiaoctandiol-1,8
- 10 4 g/l Bisphenol-A-Ethoxilat (Lutron HF3 der Fa. BASF)

15

Die Abscheidung der Zinn-Kupfer-Beschichtung aus diesem Elektrolyten auf einem Kupferblech wurde bei $40 \pm 2^\circ\text{C}$ in einer Hochgeschwindigkeitsanlage im Stromdichtebereich von 5-20 A/dm² durchgeführt. Der Elektrolyt wurde intensiv gerührt (Magnetrührer, 40 mm Rührstab, Rührgeschwindigkeit 700 Upm). Es wurden hellgraue, seidenmatte Abscheidungen erzielt.

Beispiel 3

20

Der folgende Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde angesetzt:

25

- 150 g/l 70 %ige wässrige Methansulfonsäure
- 20 g/l Zinn(II), als Zinnmethansulfonat
- 0,5 g/l Kupfer(II), als Kupfermethansulfonat
- 6 g/l 3,6-Dithiaoctandiol-1,8

30

In den Elektrolyten, der einen pH von 0 aufwies, wurden 500 g metallische Zinnstücke gegeben, so dass die Oberflächenbeladung 2 dm²/l betrug. Nach einer Standzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur (25 °C) wurde die Abnahme des gelösten Kupfers in der Probe mittels ICP-Emissionsspektrometrie (ICP = inductively coupled plasma) bestimmt. Diese Abnahme ist ein Maß für die Verringerung der Kupferkonzentration im Elektrolyten durch Abscheidung auf dem Zinn (Abscheidung im Ladungsaustausch).

35

Die Konzentration war um 2 mg/l Kupfer verringert, das entspricht einer Abnahme von 0,4 %.

Vergleichsbeispiel 1

5

Der gleiche Elektrolyt wie in Beispiel 3 wurde angesetzt, mit der Ausnahme, dass kein 3,6-Dithiaoctandiol-1,8 zugefügt wurde. Die gleiche Menge metallischer Zinnstücke wie in

10 Beispiel 3 wurde zugegeben, so dass ebenfalls eine Oberflächenbeladung von 2 dm²/l resultierte. Eine Messung der Kupferkonzentration mittels ICP-Emissionsspektrometrie nach einer Standzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur (25 °C) ergab eine Verringerung des Kupfergehaltes um 111 mg/l, das entspricht einer Abnahme um 22 %.

15

Eine Gegenüberstellung des Beispiels 3 und des Vergleichsbeispiels 1 zeigt deutlich, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen organischen Schwefelverbindungen eine Abscheidung von Kupfer auf den Zinnanoden im Ladungsaustausch

20 vermeidet und die Kupferkonzentration im Elektrolyten konstant hält.

Beispiel 4

25 Ein Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde wie folgt angesetzt:

150 g/l	Methansulfonsäure (70 Gew.%)
38,5 g/l	Zinn(II), als Zinn(II)methansulfonat
1 g/l	Kupfer(II), als Kupfer(II)methansulfonat
30 10 g/l	3,6-Dithiaoctandiol-1,8
1 g/l	Brenzcatechin

Durch ein Volumen von 1 l des genannten Elektrolyten wurde für eine Dauer von 7 Stunden bei 50°C ein Sauerstoffstrom von

35 80 l/h geleitet. Die folgende Veränderung der Zinn(II)-Konzentration wurde gemessen:

- (1) Ausgangszustand: 38,5 g/l Sn(II)
(2) nach 7 Stunden Sauerstoffeinleitung: 35,6 g/l Sn(II)
Aussehen der Lösung: gelb, klar

5 Beispiel 5

Der folgende Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde angesetzt:

- | | |
|-------------|--|
| 150 g/l | Methansulfonsäure (70 Gew.%) |
| 10 36,8 g/l | Zinn(II), als Zinn(II)methansulfonat |
| 1 g/l | Kupfer(II), als Kupfer(II)methansulfonat |
| 10 g/l | 3,6-Dithiaoctandiol-1,8 |
| 1 g/l | Brenzcatechin |

- 15 Durch ein Volumen von 1 l des genannten Elektrolyten wurde für eine Dauer von 7 Stunden bei 50°C ein Sauerstoffstrom von 80 l/h geleitet. Die folgende Veränderung der Zinn(II)-Konzentration wurde gemessen:

- 20 (1) Ausgangszustand: 36,8 g/l Sn(II)
(2) nach 7 Stunden Sauerstoffeinleitung: 35,1 g/l Sn(II)
Aussehen der Lösung: gelb, klar

- Die ermittelten Werte zeigen, dass die Oxidation des
25 zweiwertigen Zinns im erfindungsgemäßen Elektrolyten stark reduziert ist.

Vergleichsbeispiel 2

- 30 Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde ohne Zugabe von 3,6-Dithiaoctandiol-1,8 wiederholt. Die folgende Veränderung der Zinn(II)-Konzentration wurde gemessen:

- (1) Ausgangszustand: 38,5 g/l Sn(II)
35 (2) nach 7 Stunden Sauerstoffeinleitung: 23,2 g/l Sn(II)
Aussehen der Lösung: trüb mit starker Schlamm Bildung

Vergleichsbeispiel 3

Der folgende Elektrolyt wurde angesetzt, um zu untersuchen,
ob die Zinn(II)oxidation durch Erhöhung der Konzentration der
5 im Stand der Technik bekannten Antioxidantien verhindert
werden kann:

150 g/l	Methansulfonsäure (70 Gew.%)
38,5 g/l	Zinn(II), als Zinn(II)methansulfonat
10 1 g/l	Kupfer(II), als Kupfer(II)methansulfonat
7 g/l	Brenzcatechin

Die folgende Veränderung der Zinn(II)-Konzentration wurde
gemessen:

15

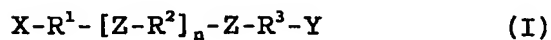
- (1) Ausgangszustand: 38,5 g/l Sn(II)
 - (2) nach 7 Stunden Sauerstoffeinleitung: 24,5 g/l Sn(II)
- Aussehen der Lösung: trüb mit starker Schlamm Bildung

20 Die ermittelten Werte zeigen, dass durch eine Erhöhung der
Konzentration des Antioxidationsmittels gemäss dem Stand der
Technik auf den siebenfachen Wert der üblicherweise
eingesetzten Menge die Zinn(II)oxidation in Gegenwart von
Kupferionen nicht verhindert werden kann.

25

Patentansprüche

- 5 1. Saurer wässriger Elektrolyt zur Abscheidung von Zinn-
Kupfer-Legierungen umfassend
eine oder mehrere Alkylsulfonsäuren und/oder
Alkanolsulfonsäuren,
ein oder mehrere lösliche Zinn(II)salze,
10 ein oder mehrere lösliche Kupfer(II)salze und
eine oder mehrere organische Schwefelverbindungen,
dadurch gekennzeichnet, dass die organischen
Schwefelverbindungen als Strukturmerkmal eine oder
mehrere Thioetherfunktionen und/oder Etherfunktionen der
15 allgemeinen Formel $-R-Z-R'$ enthalten, wobei Z jeweils
ein Schwefelatom oder ein Sauerstoffatom ist und R und R'
gleiche oder verschiedene nichtaromatische organische
Reste darstellen, unter der Voraussetzung, dass
mindestens einer der Reste R und R' mindestens ein
20 Schwefelatom enthält, wenn Z ausschließlich ein
Sauerstoffatom ist.
2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die organischen Schwefelverbindungen die folgende
25 allgemeine Formel aufweisen:



- worin $n = 0$ bis 20 ist, X und Y unabhängig voneinander
30 jeweils $-OH$, $-SH$ oder $-H$ sind, Z jeweils ein Schwefelatom
oder ein Sauerstoffatom darstellt und die Reste Z im Fall
 $n \geq 1$ gleich oder verschieden sind, R^1 , R^2 und R^3
unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls
substituierte lineare oder verzweigte Alkylengruppe
35 darstellen und die Reste R^2 im Fall $n > 1$ gleich oder
verschieden sind, unter der Voraussetzung, dass
mindestens einer der Reste X, Y, R^1 , R^2 und R^3 mindestens

ein Schwefelatom enthält, wenn Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist.

3. Elektrolyt gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
5 $n \geq 1$ ist, R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkylengruppe, die mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweist, darstellen und für den Fall, dass nur ein Z ein Schwefelatom darstellt, X und/oder Y -SH ist und für den Fall, dass Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist, X und
10 Y jeweils -SH sind.
4. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der organischen Schwefelverbindung zum löslichen
15 Kupfer(II)salz (molare Menge organische Schwefelverbindung : molare Menge lösliches Kupfer(II)salz) mindestens 2:1 beträgt.
5. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
20 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinn(II)salze die Salze von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren sind.
6. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
25 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer(II)salze die Salze von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren sind.
7. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
30 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein kornverfeinernder Zusatz enthalten ist.
8. Elektrolyt gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
35 als kornverfeinernder Zusatz nichtionogene Tenside der allgemeinen Formel $RO-(CH_2CH_2-O)_n-H$, worin R eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe darstellt und $n = 1$ bis 20 ist, vorliegen.

9. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Substraten mit Zinn-Kupfer-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung unter Durchleiten von Gleichstrom unter Einsatz eines Elektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, einer Anode aus metallischem Zinn und einer Kathode aus dem zu beschichtenden Substrat durchgeführt wird.
10. Beschichtung, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 9.
11. Verwendung des Elektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung von elektronischen Bauteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/10907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C25D3/60 C25D3/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	JP 2001 234387 A (YUKEN KOGYO CO.) 31 August 2001 (2001-08-31) -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, Columbus, Ohio, US; abstract no. 217583, ITO KAZUO ET AL.: "Agent and method for preventing whisker formation for tin or tin alloy electroplating" XP002184068 abstract	1-3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 14, 5 March 2001 (2001-03-05) & JP 2000 328286 A (YUKEN KOGYO KK), 28 November 2000 (2000-11-28) abstract -/-	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2001

Date of mailing of the international search report

27/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10907

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 23, 10 February 2001 (2001-02-10) & JP 2001 164396 A (ISHIHARA CHEM CO LTD;DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK), 19 June 2001 (2001-06-19) abstract -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, Columbus, Ohio, US; abstract no. 52718, XP002185247 abstract	1-3,9,10
A	US 5 417 841 A (FRISBY C RICHARD) 23 May 1995 (1995-05-23) claims 1,2,10	1-3
A	US 4 389 286 A (MCCOY EWALD H) 21 June 1983 (1983-06-21) column 1, line 54-57 column 2, line 27-31 column 4, line 29-36,44-47 column 6, line 52-54,66 -column 7, line 34	1,2,5,6, 9,10
A	DE 198 52 219 C (SCHLOETTER FA DR ING MAX) 11 May 2000 (2000-05-11) page 2, line 31-33,56 -page 3, line 2,36-47 page 5 claims 1,9,10	1,5,7-10
A	DE 43 38 148 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH) 11 May 1995 (1995-05-11) claim 1	1,5-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31 May 1996 (1996-05-31) & JP 08 013185 A (EBARA YUJIRAITO KK), 16 January 1996 (1996-01-16) abstract	1,5-11
A	EP 0 854 206 A (DISPOL CHEMICALS CO LTD) 22 July 1998 (1998-07-22) claims 1-4,7-18	1
A	US 4 490 220 A (HOUMAN JOHN) 25 December 1984 (1984-12-25) abstract column 4, line 6-40	1
A	US 5 863 410 A (WOLSKI ADAM M ET AL) 26 January 1999 (1999-01-26) column 10, line 55 -column 11, line 7 claim 1	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/10907

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2001234387	A	31-08-2001	NONE		
JP 2000328286	A	28-11-2000	NONE		
JP 2001164396	A	19-06-2001	NONE		
US 5417841	A	23-05-1995	DE	69110208 D1	13-07-1995
			DE	69110208 T2	19-10-1995
			EP	0469724 A1	05-02-1992
			JP	5214586 A	24-08-1993
US 4389286	A	21-06-1983	US	4356067 A	26-10-1982
			US	4417956 A	29-11-1983
DE 19852219	C	11-05-2000	DE	19852219 C1	11-05-2000
			AU	1775200 A	05-06-2000
			CN	1321205 T	07-11-2001
			WO	0029645 A2	25-05-2000
			EP	1137825 A2	04-10-2001
DE 4338148	A	11-05-1995	DE	4338148 A1	11-05-1995
JP 08013185 6	A		NONE		
EP 0854206	A	22-07-1998	JP	10204675 A	04-08-1998
			DE	69706132 D1	20-09-2001
			DE	69706132 T2	06-12-2001
			EP	0854206 A1	22-07-1998
			US	5911866 A	15-06-1999
US 4490220	A	25-12-1984	AT	45193 T	15-08-1989
			DE	3572013 D1	07-09-1989
			EP	0163131 A2	04-12-1985
			JP	1512481 C	09-08-1989
			JP	61019791 A	28-01-1986
			JP	63057510 B	11-11-1988
			AT	32611 T	15-03-1988
			DE	3375732 D1	31-03-1988
			DE	107109 T1	14-02-1985
			EP	0107109 A2	02-05-1984
			JP	59501829 T	01-11-1984
			JP	62050559 B	26-10-1987
			WO	8401393 A1	12-04-1984
US 5863410	A	26-01-1999	CN	1263570 T	16-08-2000
			EP	1015668 A1	05-07-2000
			WO	9859095 A1	30-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10907

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25D3/60 C25D3/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	JP 2001 234387 A (YUKEN KOGYO CO.) 31. August 2001 (2001-08-31) -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, Columbus, Ohio, US; abstract no. 217583, ITO KAZUO ET AL.: "Agent and method for preventing whisker formation for tin or tin alloy electroplating" XP002184068 Zusammenfassung	1-3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 14, 5. März 2001 (2001-03-05) & JP 2000 328286 A (YUKEN KOGYO KK), 28. November 2000 (2000-11-28) Zusammenfassung	1-3
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Zech, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 23, 10. Februar 2001 (2001-02-10) & JP 2001 164396 A (ISHIHARA CHEM CO LTD;DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK), 19. Juni 2001 (2001-06-19) Zusammenfassung -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, Columbus, Ohio, US; abstract no. 52718, XP002185247 Zusammenfassung</p>	1-3,9,10
A	<p>US 5 417 841 A (FRISBY C RICHARD) 23. Mai 1995 (1995-05-23) Ansprüche 1,2,10</p>	1-3
A	<p>US 4 389 286 A (MCCOY EWALD H) 21. Juni 1983 (1983-06-21) Spalte 1, Zeile 54-57 Spalte 2, Zeile 27-31 Spalte 4, Zeile 29-36,44-47 Spalte 6, Zeile 52-54,66 -Spalte 7, Zeile 34</p>	1,2,5,6, 9,10
A	<p>DE 198 52 219 C (SCHLOETTER FA DR ING MAX) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Seite 2, Zeile 31-33,56 -Seite 3, Zeile 2,36-47 Seite 5 Ansprüche 1,9,10</p>	1,5,7-10
A	<p>DE 43 38 148 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH) 11. Mai 1995 (1995-05-11) Anspruch 1</p>	1,5-7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31. Mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 013185 A (EBARA YUJIRAITO KK), 16. Januar 1996 (1996-01-16) Zusammenfassung</p>	1,5-11
A	<p>EP 0 854 206 A (DISPOL CHEMICALS CO LTD) 22. Juli 1998 (1998-07-22) Ansprüche 1-4,7-18</p>	1
A	<p>US 4 490 220 A (HOUMAN JOHN) 25. Dezember 1984 (1984-12-25) Zusammenfassung Spalte 4, Zeile 6-40</p>	1
	-/-	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10907

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 863 410 A (WOLSKI ADAM M ET AL) 26. Januar 1999 (1999-01-26) Spalte 10, Zeile 55 -Spalte 11, Zeile 7 Anspruch 1 ————	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10907

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001234387 A	31-08-2001	KEINE	
JP 2000328286 A	28-11-2000	KEINE	
JP 2001164396 A	19-06-2001	KEINE	
US 5417841 A	23-05-1995	DE 69110208 D1 DE 69110208 T2 EP 0469724 A1 JP 5214586 A	13-07-1995 19-10-1995 05-02-1992 24-08-1993
US 4389286 A	21-06-1983	US 4356067 A US 4417956 A	26-10-1982 29-11-1983
DE 19852219 C	11-05-2000	DE 19852219 C1 AU 1775200 A CN 1321205 T WO 0029645 A2 EP 1137825 A2	11-05-2000 05-06-2000 07-11-2001 25-05-2000 04-10-2001
DE 4338148 A	11-05-1995	DE 4338148 A1	11-05-1995
JP 08013185 6 A		KEINE	
EP 0854206 A	22-07-1998	JP 10204675 A DE 69706132 D1 DE 69706132 T2 EP 0854206 A1 US 5911866 A	04-08-1998 20-09-2001 06-12-2001 22-07-1998 15-06-1999
US 4490220 A	25-12-1984	AT 45193 T DE 3572013 D1 EP 0163131 A2 JP 1512481 C JP 61019791 A JP 63057510 B AT 32611 T DE 3375732 D1 DE 107109 T1 EP 0107109 A2 JP 59501829 T JP 62050559 B WO 8401393 A1	15-08-1989 07-09-1989 04-12-1985 09-08-1989 28-01-1986 11-11-1988 15-03-1988 31-03-1988 14-02-1985 02-05-1984 01-11-1984 26-10-1987 12-04-1984
US 5863410 A	26-01-1999	CN 1263570 T EP 1015668 A1 WO 9859095 A1	16-08-2000 05-07-2000 30-12-1998